

AN

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-297225

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

G02B 6/00
C08F290/06
C08L 75/16
C09D175/14
// C09D 4/00

(21)Application number : 08-341190

(71)Applicant : BORDEN CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1996

(72)Inventor : SHUSTACK PAUL J

(30)Priority

Priority number : 95 575637 Priority date : 20.12.1995 Priority country : US

(54) MATRIX MATERIAL FOR ADHESIVE RIBBON WHICH CAN BE PEELED, OPTICAL FIBER ADHERED RIBBON ARRAY CONTAINING THAT MATERIAL, AND PREPARATION OF OPTICAL FIBER ADHERED RIBBON ARRAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain coated optical fibers in a desired form with an adhesive and to clearly remove the adhesive from the optical fibers when optical fibers are to be connected by using a liquid matrix compsn. which can be hardened by radiation to fix coated optical fibers into a ribbon form.

SOLUTION: The optical fiber ribbon consists of optical fibers coated with ink and a coating material and a cured compsn. of a liquid matrix compsn. which can be hardened by radiation in a night. When the compsn. is hardened, the optical fibers coated with ink and a coating material are embedded and fixed in a desired shape and desired geometric relation in the compsn. Thus, a single structure is obtd. This matrix compsn. contains complete aliphatic urethane acrylate oligomers and reactive monomers having one or more acrylate or methacrylate part per one monomer, and a release agent and a photo- initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-10847

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.06.2003

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-297225

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 3 6		G 0 2 B 6/00	3 3 6
C 0 8 F 290/06			C 0 8 F 290/06	
C 0 8 L 75/16			C 0 8 L 75/16	
C 0 9 D 175/14			C 0 9 D 175/14	
// C 0 9 D 4/00			4/00	
審査請求 未請求 請求項の数47 O L (全 24 頁)				

(21)出願番号	特願平8-341190	(71)出願人	596174400 ボーデン・ケミカル・インコーポレーテッド Borden Chemical, Inc. アメリカ合衆国オハイオ州43215, コロンブス, イースト・ブロード・ストリート180
(22)出願日	平成8年(1996)12月20日	(72)発明者	ボール・ジェイ・シュスタック アメリカ合衆国オハイオ州45069, ウェスト・チェスター, ステレタ・ドライブ8456
(31)優先権主張番号	5 7 5 6 3 7	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(32)優先日	1995年12月20日		最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 剥離可能な接着リボンマトリックス物質；前記物質を含有する光ファイバ接着リボンアレー；および前記光ファイバ接着リボンアレーの調製法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定し、該コーティングおよびインキを塗布したファイバから、組成物自体またはファイバの健全性を損わずに、剥離可能な一液型の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物を硬化させた組成物が開示される。該組成物は、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；剥離剤；および任意の光開始剤を含む。また、前記物質から調製した光ファイバリボンアレー；インキおよびコーティングを塗布したファイバから前記マトリックス組成物を除去する方法；前記リボンアレーの調製法；ならびに基質の被覆に概ね適用できる放射線硬化可能なコーティング組成物も開示される。

【効果】 使用中は光ファイバを所望の形状に確実に保持しうると共に、連結したい時にはファイバーからきれいに除去可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) インキおよびコーティングを塗布した光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の放射線硬化可能なマトリックス組成物を硬化させた組成物を含み、前記組成物が硬化すると、その中に、インキおよびコーティングを塗布した複数の光ファイバを互いに所望の係合に配設する所望の形状に埋封し、固定して単一構造物とし、該構造物は、前記インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを前記所望の係合に配列し、前記液状マトリックス組成物を前記被覆光ファイバに適用して、その中に光ファイバを埋封し、次いで硬化放射線に曝露して該液状マトリックス組成物を硬化させることによって生成し、該マトリックス組成物は、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；

(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および

(D) 約0ないし約10.0重量パーセントの光開始剤を含み、

前記重量パーセントはすべて、(A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対するものであり、

さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに、該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに、該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない光ファイバアレー。

【請求項2】 ウレタンアクリレートオリゴマー(A)がポリエーテルポリオールを原料とする請求項1の光ファイバアレー。

【請求項3】 反応性モノマー(B)がC₆-C₁₂炭化水素ジオールジアクリレート類；C₆-C₁₂炭化水素ジオールジメタクリレート類；トリプロピレングリコールジアクリレート；トリプロピレングリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジメタクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート；

10

20

30

40

50

ビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジアクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジメタクリレート；フェノキシエチルアクリレート；フェノキシエチルメタクリレート；フェノキシエチルエトキシレートアクリレート；フェノキシエチルエトキシレートメタクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートアクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートメタクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；イソオクチルメタクリレート；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；デシルアクリレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート；セチルアクリレート；セチルメタクリレート；テトラヒドロフルフリルアクリレート；テトラヒドロフルフリルメタクリレート；イソボルニルアクリレート；イソボルニルメタクリレート；ジシクロペンチルアクリレート；ジシクロペンチルメタクリレート；ジシクロペンチルエトキシレートアクリレート；ジシクロペンチルエトキシレートメタクリレート；ジシクロペンチルプロポキシレートアクリレート；ジシクロペンチルプロポキシレートメタクリレート；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項1の光ファイバアレー。

【請求項4】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチルアクリレートである請求項1の光ファイバアレー。

【請求項5】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチルアクリレートと1,6-ヘキサジオールジアクリレートとの混合物である請求項1の光ファイバアレー。

【請求項6】 剥離剤(C)が反応性シリコン成分、非反応性シリコン成分および該両者の混合物から選ばれる請求項1の光ファイバアレー。

【請求項7】 剥離剤(C)が非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物である請求項1の光ファイバアレー。

【請求項8】 剥離剤(C)がアクリレート化シリコンである請求項1の光ファイバアレー。

【請求項9】 光開始剤(D)がヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル-

(2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン; 1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン; ジエトキシアセトフェノン; 2, 2-ジ第二級ブトキシアセトフェノン; ジエトキシフェニルアセトフェノン; ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド; およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項1の光ファイバアレー。

【請求項10】 (A)、(B)、(C) および (D) の総重量に対して約0.1ないし約2.0重量パーセントの、第三級アミン類; ヒンダードアミン類; 有機ホスフィット類; ヒンダードフェノール類; ヒドロシナメート類; プロピオネート類; およびこれらの混合物より成る群から選ばれる安定剤または酸化防止剤 (E) をさらに含む請求項1の光ファイバアレー。

【請求項11】 (1) インキおよびコーティングを塗布した光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の紫外線硬化可能なマトリックス組成物を硬化させた組成物を含み、該組成物が硬化すると、その中にインキおよびコーティングを塗布した複数の光ファイバを所望の關係に配設する所望の形状に埋封して固定し、前記液状マトリックス組成物を前記インキおよびコーティングを塗布した光ファイバに適用して、その中に光ファイバを埋封し、ついで紫外線に曝露して該液状マトリックス組成物を硬化させ、該液状マトリックス組成物は、

(A) 約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族ポリエーテル基ウレタンアクリレート;

(B) 約10ないし約45重量パーセントの、フェノキシエチルアクリレート; フェノキシエチルメタクリレート; ヘキサジオールジアクリレート; ヘキサジオールジメタクリレート; ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート; ステアリアルアクリレート; ステアリルメタクリレート; およびこれらの混合物から選ばれる反応性モノマー;

(C) 約0.1ないし約10.0重量パーセントの非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物;

(D) 約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始剤; ならびに

(E) 約0.5ないし約1.5重量パーセントの安定剤または酸化防止剤を含み; 前記重量パーセントはすべて

(A)、(B)、(C)、(D) および (E) の総重量に対するものであり; さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約25,000ないし約175,000psi (約170ないし約1,200MPa)

00MPa) であり; さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも40%であり; さらに、該組成物は、硬化すると、破碎することもなく、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり; かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない光ファイバアレー。

【請求項12】 (1) インキおよびコーティングを塗布した光ファイバ、および

(2) 一夜型、液状の放射線硬化可能なマトリックス組成物を硬化させた組成物を含み、前記組成物が硬化すると、その中に、インキおよびコーティングを塗布した複数の光ファイバを互いに所望の關係に配設する所望の形状に埋封し、固定して単一構造物とし、該構造物は、前記インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを所望の關係に配列し、該液状マトリックス組成物を該被覆光ファイバに適用して、該組成物中に光ファイバを埋封し、次いで硬化放射線に曝露して、該液状マトリックス組成物を硬化させることによって生成し、該液状マトリックス組成物は、

(A) 約50ないし約75重量パーセントの脂肪族ポリエーテルベースウレタンアクリレート;

(B1) 約8.0ないし約30.0重量パーセントのフェノキシエチルアクリレート;

(B2) 約2.0ないし約10重量パーセントの1, 6-ヘキサジオールジアクリレート;

(C1) 約0.1ないし約1.0重量パーセントのアルキルペンダントシリコンコポリマー;

(C2) 約0.05ないし約10.0重量パーセントのアクリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン;

(D) 約1.0ないし約6.0重量パーセントのヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤; および

(E) 約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオジエチレンビス(3, 5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメートを含み; 前記重量パーセントはすべて (A)、(B)、(C)、(D) および (E) の総重量に対するものである光ファイバアレー。

【請求項13】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組成物が、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー;

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー;

(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤; および

(D) 約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含み、

前記重量パーセントはすべて、(A)、(B)、(C) および(D)の総重量に対するものであり；さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破碎もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項14】 ウレタンアクリレートオリゴマー(A)がポリエーテルポリオールを原料とする請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項15】 モノマー(B)が、C₆-C₁₂炭化水素ジオールジアクリレート類；C₆-C₁₂炭化水素ジオールジメタクリレート類；トリプロピレングリコールジアクリレート；トリプロピレングリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジメタクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート；ビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジアクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジメタクリレート；フェノキシエチルアクリレート；フェノキシエチルメタクリレート；フェノキシエチルエトキシレートアクリレート；フェノキシエチルエトキシレートメタクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートアクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートメタクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；イソオクチルメタクリレート；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；デシルアクリレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート；セチルアクリレート；セチルメタクリレート；テトラヒドロフルフリルアクリレート；テトラヒドロフルフリルメタクリレート；イソボルニルアクリレート；イソボルニルメタ

クリレート；ジシクロペンテニルアクリレート；ジシクロペンテニルメタクリレート；ジシクロペンテニルエトキシレートアクリレート；ジシクロペンテニルエトキシレートメタクリレート；ジシクロペンテニルプロポキシレートアクリレート；ジシクロペンテニルプロポキシレートメタクリレート；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項16】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチルアクリレートである請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項17】 反応性モノマー(B)がフェノキシエチルアクリレートと1,6-ヘキサジオールジアクリレートとの混合物である請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項18】 剥離剤(C)が反応性シリコン成分、非反応性シリコン成分および該両者の混合物から選ばれる請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項19】 剥離剤(C)が非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物である請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項20】 剥離剤(C)がアクリレート化シリコンである請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項21】 光開始剤(D)がヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；4-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン；1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；ジエトキシアセトフェノン；2,2-ジ第二級ブトキシアセトフェノン；ジエトキシフェニルアセトフェノン；ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド類；2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項22】 光開始剤がヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項23】 (A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対して、約0.1ないし約2.0重量パーセントの、第三級アミン類；ヒンダードアミン類；有機ホ

スフィット類；ヒンダードフェノール類；ヒドロシナメート類；プロピオネート類；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる安定剤または酸化防止剤（E）をさらに含む請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項24】 安定剤または酸化防止剤（E）がチオエチレンビス（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシナメートである請求項22の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項25】 紫外線硬化可能であり、かつ約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始剤（D）を含む請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項26】 電子ビーム硬化可能であり、かつ光開始剤を実質的に含まない請求項13の放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項27】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組成物が、

（A）約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族ポリエーテル基ウレタンアクリレート；

（B）約10ないし約45重量パーセントの、フェノキシエチルアクリレート；フェノキシエチルメタクリレート；ヘキサジオールジアクリレート；ヘキサジオールジメタクリレート；およびこれらの混合物から選ばれ、モノマー1分子当り複数のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；

（C）約0.1ないし約10.0重量パーセントの、非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物；

（D）約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始剤；ならびに

（E）約0.5ないし約1.5重量パーセントの酸化防止剤としてのチオエチレンビス（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシナメートを含み；前記重量パーセントはすべて（A）、（B）、（C）、

（D）および（E）の総重量に対するものであり；さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約25,000ないし約175,000psi（約170ないし約1,200MPa）であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも40%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項28】 コーティングおよびインキを塗布した

光ファイバをリボン形状に固定する紫外線硬化可能な液状マトリックス組成物において、該液状マトリックス組成物が、

（A）約50ないし約75重量パーセントの脂肪族ポリエーテルベースウレタンアクリレート；

（B1）約8.0ないし約30.0重量パーセントのフェノキシエチルアクリレート；

（B2）約2.0ないし約10.0重量パーセントの1,6-ヘキサジオールジアクリレート；

（C1）約0.1ないし約1.0重量パーセントのアルキルペンダントシリコンコポリマー；

（C2）約0.5ないし約10.0重量パーセントのアクリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン；

（D）約1.0ないし約6.0重量パーセントのヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン光開始剤；および

（E）約0.5ないし約1.5重量パーセントのチオエチレンビス（3，5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロシナメートを含み；前記重量パーセントはすべて（A）、（B1）、（B2）、（C1）、（C2）、（D）および（E）の総重量に対するものである紫外線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項29】 基質を被覆する放射線硬化可能な液状コーティング組成物において、該コーティング組成物が、

（A）約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；

（B）約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；

（C）約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および

（D）約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含み、該重量パーセントはすべて、（A）、（B）、

（C）および（D）の総重量に対するものであり、さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi（約70ないし約1,400MPa）であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、また基質から実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該基質上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない放射線硬化可能な液状マトリックス組成物。

【請求項30】 ウレタンアクリレートオリゴマーがポリエーテルポリオールを原料とする請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項31】 反応性モノマー（B）がC₆-C₁₂炭化水素ジオールジアクリレート類；C₆-C₁₂炭化水素ジオールジメタクリレート類；トリプロピレングリコ-

ルジアクリレート；トリプロピレングリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート；ビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジアクリレート；ビスフェノールAプロポキシレートジメタクリレート；フェノキシエチルアクリレート；フェノキシエチルメタクリレート；フェノキシエチルエトキシレートアクリレート；フェノキシエチルエトキシレートメタクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートアクリレート；フェノキシエチルプロポキシレートメタクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート；ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；ポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート；イソオクチルメタクリレート；オクチルアクリレート；オクチルメタクリレート；デシルアクリレート；デシルメタクリレート；イソデシルアクリレート；イソデシルメタクリレート；ラウリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；トリデシルアクリレート；トリデシルメタクリレート；パルミチンアクリレート；パルミチンメタクリレート；ステアリルアクリレート；ステアリルメタクリレート；セチルアクリレート；セチルメタクリレート；テトラヒドロフルフリルアクリレート；テトラヒドロフルフリルメタクリレート；イソボルニルアクリレート；イソボルニルメタクリレート；ジシクロペンテニルアクリレート；ジシクロペンテニルメタクリレート；ジシクロペンテニルエトキシレートアクリレート；ジシクロペンテニルエトキシレートメタクリレート；ジシクロペンテニルプロポキシレートアクリレート；ジシクロペンテニルプロポキシレートメタクリレート；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項32】 反応性モノマー（B）がフェノキシエチルアクリレートである請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項33】 反応性モノマー（B）がフェノキシエチルアクリレートと1, 6-ヘキサジオールジアクリレートとの混合物である請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項34】 剥離剤（C）が非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物である請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項35】 剥離剤（C）がアクリレート化シリコンである請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項36】 光開始剤（D）がヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ジメトキシフェニルアセトンフェノン；2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノ-プロパノン-1；1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン；4-（2-ヒドロキシエチルオキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン；1-（4-ドデシルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン；ジエトキシアセトンフェノン；2, 2-ジ第二級ブトキシアセトンフェノン；ジエトキシフェニルアセトンフェノン；ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項37】 （A）、（B）、（C）および（D）の総重量に対して、約0. 1ないし約2. 0重量パーセントの、第三級アミン類；ヒンダードアミン類；有機ホスフィン類；ヒンダードフェノール類；プロピオネート類；ヒドロキシナメート類；およびこれらの混合物より成る群から選ばれる酸化防止剤または安定剤（E）をさらに含む請求項29の放射線硬化可能な液状コーティング組成物。

【請求項38】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバを概ね平行な配置に機械的に整列させ、該ファイバの周囲に請求項13の液状マトリックス物質を適用し、次いで該液状マトリックス物質を硬化させ、それによって前記ファイバを前記配置に固定することを含む光ファイバリボン集成体の調製法。

【請求項39】 組成物が光開始剤を含み、紫外線照射によって硬化を行う請求項34の方法。

【請求項40】 組成物は光開始剤を実質的に含まず、かつ電子ビーム照射によって硬化を行う請求項34の方法。

【請求項41】 コーティングおよびインキを塗布した光ファイバを互いに概ね平行な配置に機械的に並べ、該ファイバの周囲に請求項13の液状マトリックス物質を適用し、ついで該液状マトリックス組成物を硬化させ、それによって前記ファイバを前記配置に固定することを含む光ファイバリボン集成体の調製法。

【請求項42】 組成物が光開始剤を含み、紫外線照射によって硬化を行う請求項13の方法。

【請求項43】 電子ビーム照射によって硬化を行う請求項13の方法。

【請求項44】 接着リボンマトリックス組成物が、そ

れ自体または下層コーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性を損わずに除去されるように、光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから、接着リボンマトリックス組成物を除去する方法において、該マトリックス組成物が

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；

(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当り1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；

(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および

(D) 約0ないし約10重量パーセントの光開始剤の放射線硬化反応生成物を含み；前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)および(D)の総重量に対するものであり；さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない方法。

【請求項45】 マトリックス組成物が完全な状態で除去可能である請求項44の方法。

【請求項46】 接着リボンマトリックス組成物が、それ自体または下層のコーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性を損わずに除去されるように、光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから接着リボンマトリックス組成物を除去する方法において、該マトリックス組成物が、

(A) 約30ないし約80重量パーセントの完全脂肪族ポリエーテルベースウレタンアクリレート；

(B) 約10ないし約45重量パーセントの、フェノキシエチルアクリレート；フェノキシエチルメタクリレート；ヘキサジオールジアクリレート；ヘキサジオールジメタクリレート；およびこれらの混合物から選ばれ、モノマー1分子当り複数のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；

(C) 約0.1ないし約10.0重量パーセントの非反応性シリコンコポリマーと反応性アクリレート化シリコンとの混合物；

(D) 約1.0ないし約6.0重量パーセントの光開始剤；および

(E) 約0.5ないし約1.5重量パーセントの安定剤または酸化防止剤の放射線硬化反応生成物を含み；前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)、

(D) および(E)の総重量に対するものであり；さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約25,000ないし約175,000psi(約170ないし約1,200MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも40%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつさらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない方法。

【請求項47】 マトリックス組成物が完全な状態で除去可能である請求項46の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ファイバの接着リボンマトリックスとして有用な放射線硬化可能な組成物；該マトリックス含有光ファイバリボンアレー；および該マトリックス含有接着リボンアレーの調製法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】光ガラスファイバは電気通信業界に大変革をもたらした。その結果、多くの固有の妨害感受性をもたない光ファイバに対する要望が著しく増大した。

【0003】ガラスファイバは線引き直後には強度が非常に強く、かつ本質的な欠点が極めて少ない。しかし、このような新品のファイバは、ダストや水分を含む環境条件に曝されると極めて容易に傷がつく。したがって、従来技術では、下層のガラスファイバを外部の有害な力から保護し、かつ、もっとも望ましくは、光ファイバの性能に悪影響を及ぼすと思われる種々の潜在的な一つ以上の問題を未然に防ぐことができる性状を有する多くのコーティングを開発しようとする試みが行われた。このような性状の中には、とくに、可能な広い使用温度範囲にわたってファイバを有用なものとするガラス転移温度；ファイバから離れて迷走する光信号を、屈折させる、ファイバの屈折率よりも大きい屈折率；たとえば紫外線照射による迅速硬化；ならびに、コーティングまたはファイバ自体を損うことがあり、また両者の離層をひき起すことがある水分に対する高不透過性がある。さらに、コーティングは、使用している間は、ファイバに付着したままであるが、現場で、ファイバを容易に接続できるように、ファイバおよびコーティングの健全性をできるだけ損わずに、コーティングをファイバから容易に剥離させるようにファイバとコーティングとの付着レベルを最適にしなければならない。とりわけ、ファイバのコーティングは、長期間、すなわち24年間にわたり、下層のファイバを保護するために、良好な熱安定性、酸化安定性および加水分解安定性を示すことが必要であ

る。

【0004】ある用途、たとえば短距離の、家庭までファイバを使用する場合、1個所から別の個所へ信号を送るには、単一の被覆光ファイバで十分であろう。しかし、ほとんどの態様では、大量の信号を送るのに比較的多数のファイバが必要である。たとえば、電気通信業界では、大洋や大陸を横断し、かつ多数の個々のファイバを含むファイバ集合体が必要となるかもしれない。ファイバは、集合させてケーブルとするのが便利であり、ケーブルでは、多数の被覆光ファイバを平向に置き、ガラス繊維、鋼鉄テープや強化ゴムケーブル材料を含むことができる層状構造のような一般的な外被物質で保護する。

【0005】多数の個々の被覆光ファイバを集合させてケーブルとする場合には、個々のファイバをそれぞれ識別しうることが必要である。たとえば、2本のケーブルセグメントを一つに接続しようとするときには、信号を正確に伝達するように、対応する光ファイバの各端部を継ぎ合わせる必要がある。ケーブル中に含まれるファイバがごく僅かな場合には、個々のファイバのそれぞれのコーティングを特徴ある色にすることによって、識別をうまく行うことができ、したがって、サプライヤーは単に、緑色のファイバを緑色のファイバに、赤色のファイバを赤色のファイバに合わせるように行えばよい。

【0006】しかし、ケーブルが100個以上のファイバを含むときには、識別できるように、各ファイバを色づけするだけの数の区別の目安となるインキを使用することは実行不可能になるであろう。したがって、各ファイバを識別する幾何学的手段が採用される。たとえば、ファイバを多数の層を含むアレーに並べると、各層は多分、12色のそれぞれ異なった色のインキを塗布したファイバを含むと思われるので、接続するときに、ファイバを合わせる仕事は極めて容易になる。

【0007】多数のファイバをこのように空間的に配列させることができる一つの実際的方法は、二次元のファイバアレーをつくり、一定アレー内ではファイバを概して平面的な配列に置き、アレー中のファイバは互いに平行に配設することである。これらのアレーは、その一つを他の上に積み重ねて三次元構造とする。

【0008】このようなアレーを業界ではリボンと呼んでいる。たとえば、2枚の接着剤塗布マイラーテープの間に、平行な被覆光ファイバの「サンドイッチ」をつくり、こうしてファイバをその形状に固定することによって二次元のリボンアレーを調製することは公知である。この「サンドイッチ」は構造健全性および不粘着性外面をもたらす。

【0009】しかし、この配列は、テープがサンドイッチの全容積のかなりの部分を占め、その結果、いくつかの「サンドイッチ」を積み重ねてケーブルをつくる場合

には、ケーブル全容積中の好ましくないほど大きな部分をテープ（光ファイバではなくて）が占めるので、極めて望ましいとはいえない。

【0010】したがって、光ファイバを所望の、概して、平面的で、平行な配列に埋封するマトリックスを有する光ファイバリボンアレーを調製することがもくろまれた。このマトリックスは、とりわけ、適当なガラス転移温度；迅速硬化；無黄変性；ならびにすぐれた熱安定性、酸化安定性および加水分解（水分）安定性をもたなければならない。

【0011】しかし、現在用いられているマトリックス物質には、これまで解決できなかった多くの欠点がある。まず第一に、光ファイバアレーの健全性を保持するだけ付着しているが、除去するときに、下層のコーティングおよびインキを塗布したファイバから若干のインキ被膜を剥ぎ取るか、または剥離した後に、コーティングおよびインキを塗布したファイバ上にマトリックス組成物自体の痕跡を残すほど、強くは付着していないマトリックス組成物を考え出すことは、矛盾をはらんだ問題ではないにしても、困難な問題である。コーティングおよびインキを塗布したファイバからインキが剥ぎ取られることを業界では「ブレイクアウト破壊」というが、これによって、以前に色でコード化したファイバの識別が難しくなるが、不可能になる場合がある。

【0012】インキとコーティングを塗布した光ファイバを無傷に残すほど軟くできるマトリックス組成物は現在入手できるけれども、該組成物は、概して、溶剤の適用（たとえば、アルコールゲル）を必要とし、マトリックスを軟化させるのに少なくとも10分間を要し、さらにマトリックスをこすり取るという不便さがある。便利性という因子以外に、被覆ファイバが溶剤に冒されやすいことも因子の一つになる。

【0013】他の従来技術の場合には、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）粒子のような微粒状剥離剤を、可剥性を付与するために、別のコーティング層として、コーティングおよびインキを塗布したファイバに適用するか、またはマトリックス中に混合していた。しかし、微粒子（比較的多量用いなければならない）の使用は、それによって液体組成物の適用が困難になり、かつ液状組成物中の微粒状物質の沈殿が起ることがあるので、きわめて望ましくない。また、下層のファイバにとって有害になることがある硬化マトリックス組成物に関する応力集中や他の因子も生じるかもしれない。さらに、光学的透明性も損われるであろう。さらにまた、微粒子を別のコーティング層として加える場合には、インキを塗布したファイバをまず剥離剤で処理するために、余分な、費用のかかる工程が必要となる。

【0014】さらに他の従来技術の場合には、マトリックス組成物を除去するのに、複雑で、高価な機械的剥離装置が必要である。このような複雑で、熟練を要する高

価な装置は、いうまでもなく、好ましくない。

【0015】さらにまた、マトリックス組成物が、たとえ、いつかは、組成物自体およびインキ層の健全性を損わずに除去可能になるとしても、とても完全とはいえない状態で除去するのであれば、それは決して最適の状態ではない。ロールから引裂かれ、破られ、またはばらばらになったある長さの「スコッチテープ」を除去するのと同様に、マトリックス組成物の断片を剥ぎ取る不便さは、容易に想像することができる。

【0016】

【課題を解決するための手段】

発明の要約

ところで、前記欠点をそれぞれ克服する一夜型の液状光ファイバマトリックス組成物を配合しうることを見出された。該組成物は、化学溶剤や機械装置は不要で、有害な物質や微粒子は用いず、別の剥離コーティングをまず適用する必要はなく、かつ組成物自体とコーティングおよびインキを塗布した光ファイバとの間のインキ界面を損傷することなく、もっとも望ましくは、完全な状態で、組成物を、容易かつきれいに、コーティングおよびインキを塗布した光ファイバ表面から剥離することができる「完全剥離」マトリックスにすることができる諸性質のとくにバランスのとれた組み合わせを有するように配合される。

【0017】したがって、本発明は、一つの態様において、コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物を提供し、該液状マトリックス組成物は、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および(D) 約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含み、前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C)および

(D)の総重量に対するものであり；さらに、該組成物は、ビニルピロリドンを実質的に含まず；該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃で約10,000ないし約200,000psiまたはそれ以上(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破碎もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつ、さらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない。

【0018】本発明は、他の態様では、所望の一定形状、たとえば概して平面状で、概ね平行な配列をなすコーティングを塗布しインキで着色した複数の光ファイバ

および該ファイバを埋封する一夜型の、液状放射線硬化可能な接着マトリックス組成物を硬化させた組成物を含む光ファイバアレーである。インキおよびコーティングを塗布した光ファイバを互いに所望の係に並べて単体構造物とし、該構造物は、ファイバを所望の係に並べ、ファイバに液状マトリックス組成物を適用して、ファイバをその中に埋封し、次いで硬化放射線に曝露して液状組成物を硬化させることによって生成する。マトリックス組成物は、微粒状物質を実質的に含まず、ファイバ上のインキ被覆の健全性を失うことなく、かつまた溶剤もしくは複雑な剥離装置を用いることなく、ファイバから容易に剥離するという好ましい性質を有している。

【0019】本発明は、さらに他の態様において、光ファイバアレーの調製法である。該方法は、光ファイバを所望の(たとえば概ね平行の)配列に機械的に並べ；ファイバの周囲に前記マトリックス組成物を適用し；次いで、たとえば、好ましくは紫外線または電子ビームを用いてマトリックス組成物を硬化させて、ファイバを所望の配列に固定することを含む。

【0020】本発明は、さらに別の態様では、光ファイバアレーから硬化したマトリックスを、下層のファイバを損わずに、好ましくは単一構造物として除去する方法である。

【0021】好ましい態様の説明：

剥離可能な接着リボンおよび剥離可能なマトリックス組成物

本発明は、一つには、たとえば、コーティングおよびインキを塗布した光ファイバをリボン形状または他の所望の形状に固定する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物に関する。マトリックス組成物は、硬化すると、とりわけ次の諸性質をもたなければならない：防湿性；耐溶剤性；極めて剥離しやすさ；耐ブレイクアウト破壊性；低揮発分、低抽出物および低浸出物含量；粒状物のないこと；ヒトまたは硬化組成物にとって有害な成分のないこと；放射線照射による迅速硬化；ならびに長期にわたる熱酸化および加水分解安定性。該組成物は無黄変性でなければならない。該組成物の若干硬質硬化で、破断点伸びが大きくかつすぐれた剥離性をもたなければならない。該組成物は、硬化すると、破碎もせず、また下層のファイバからインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバから剥離可能でなければならない。該組成物は、また、「ケーブル化」の間の破壊に対する抵抗性をもつ必要がある。ケーブル化とは、複数のリボンを一體となるように集合させてケーブルとする方法を述べるのに使用する用語である。

【0022】マトリックス物質は、少なくとも三つの基本的な必須成分を含み、紫外線硬化をもくろむ場合には、少なくとも下記四成分を含む。

(a) 完全脂肪族ウレタンアクリレート；

- (b) 上記と反応性ある 1 種以上のモノマー；
 (c) 剥離剤；および
 (d) 場合により（紫外線硬化可能な組成物の場合には）光開始剤。

【0023】必須成分

A. ウレタンアクリレートオリゴマー

第一の成分は完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーである。該成分は脂肪族ポリイソシアナートと反応して、アクリレート化される脂肪族ポリエーテルポリオールを原料とするのが好ましい。もしくは、該成分は硬化したコーティングに悪影響を及ぼさない主鎖を原料とすることができる。他の適当な主鎖の例には炭水化物ポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリイソシアナートポリオール、およびこれらの混合物がある。しかし、概して、耐溶剤性が良好で、比較的安いのでポリエーテルポリオール主鎖が好ましい。

【0024】この成分は、硬化したコーティングに良好な耐熱性および耐加水分解性を付与し、かつ多少不黄変性であるために選択される。

【0025】完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーは、(A) ないし (D) 成分の総重量を基準とするマトリックス物質（組成物）の約 20 ないし約 90 重量パーセントを占める。(A) 成分は、(A) ないし (D) 成分の総重量を基準とする組成物の好ましくは約 30 ないし約 80 重量％、より好ましくは約 50 ないし約 75 重量パーセントを占める。約 20 重量パーセント未満のこの成分を用いると、たわみ性、破断点伸び、および一般的な靱性が悪くなる。約 90 重量パーセント以上を使用すると、組成物の粘度が望ましくないほど高くなって、アプリケーションダイを加熱するような特別の設備を用いないと、液状マトリックス物質を適用するのが困難になることがある。

【0026】本発明に使用する完全脂肪族オリゴマー (A) は (i) 脂肪族ポリオール；(ii) 脂肪族ポリイソシアナート；および (iii) 反応性末端を付与することができる末端封鎖モノマーの反応生成物である。

【0027】ポリオール (i) は、硬化しても、組成物の性質に悪影響を及ぼさない脂肪族ポリオールであることができる。この場合もまた、例にはポリエーテルポリオール；炭化水素ポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリイソシアナートポリオール；およびこれらの混合物がある。制限するか、好ましくは除外する必要があるポリオールにはポリエステルまたはエポキシ主鎖がある。

【0028】オリゴマー成分は、ポリエステルを原料とする極く少量のウレタンアクリレート類を含むことができるが、最高の長期安定性のためには、前記種類のオリゴマーのみを含むのが好ましい。

【0029】典型的なポリエーテルポリオールは、炭素原子が 1 ないし約 12 個の直鎖または分枝鎖状アルキル

ンオキシドを原料とする。ポリエーテルポリオールは業界で公知の方法で調製することができる。該ポリエーテルポリオールは、ASTMD-3592 に従い、蒸気圧浸透法 (VPO) により測定して、ポリエーテルポリオールを原料とする全オリゴマーに、約 6,000 ドルトン以下、好ましくは約 5,000 ドルトン以下、より好ましくは約 4,000 ドルトン以下の分子量を付与するだけの数平均分子量 (Mn) を有するのが好ましい。該ポリエーテルには、これに限定されないけれども、ポリテトラメチレンポリオール、ポリメチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、およびこれらの混合物がある。

【0030】使用可能な典型的な炭化水素ポリオールには、これに限定されないけれども、分子量が 600 ないし 4,000 の直鎖状または分枝鎖状炭化水素ポリマー、たとえば、完全または部分水素化 1,2-ポリブタジエン；9 ないし 21 のヨウ素価に水素化した 1,2-ポリブタジエン；および完全または部分水素化ポリイソブチレンを原料とするものがある。不飽和炭化水素ポリオールは、それからつくったオリゴマーが硬化時に、酸化されやすいために望ましくない。

【0031】典型的なポリカーボネートポリオールには、これに限定されないけれども、ジアルキルカーボネートと、場合によりアルキレンエーテルジオール類と共重合させたアルキレンジオールとの反応生成物がある。

【0032】ポリイソシアナート成分 (ii) は非芳香族である。芳香族ポリイソシアナート類を原料とするオリゴマーは硬化したコーティングを黄変させる。炭素原子が 4 ないし 20 個の非芳香族ポリイソシアナートを用いることができる。適当な飽和脂肪族ポリイソシアナート類には、これに限定されないけれども、イソホロンジイソシアナート；ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート；1,4-テトラメチレンジイソシアナート；1,5-ペンタンメチレンジイソシアナート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；1,7-ヘプタンメチレンジイソシアナート；1,8-オクタメチレンジイソシアナート；1,9-ノナメチレンジイソシアナート；1,10-デカメチレンジイソシアナート；2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアナート；2,2'-ジメチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアナート；3-メトキシ-1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；3-ブトキシ-1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；オメガ, オメガ'-ジプロピルエーテルジイソシアナート；1,4-シクロヘキシルジイソシアナート；1,3-シクロヘキシルジイソシアナート；トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート；およびこれらの混合物がある。極く少量の芳香族ポリイソシアナート類は使用できるけれども、エージングさせると長期安定性が幾分悪くなる可能性がある。

【0033】ヒドロキシル末端ポリオールとジイソシア

ナートとの反応速度は100ないし200ppmの量の触媒を用いて増大させることができる。適切な触媒には、これに限定されないけれども、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジ-2-ヘキソエート、オレイン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、オクタン酸鉛、アセト酢酸第一鉄、およびトリエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルエチルアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N-ジメチラウリルアミンのようなアミン類、ならびにこれらの混合物がある。

【0034】末端封鎖モノマー (iii) は、少なくとも1個の反応性末端を付与することができ、好ましくはアクリレートまたはメタクリレート末端を与えるモノマーであることができる。末端封鎖モノマーとして使用可能な適当なヒドロキシル末端化合物には、これに限定されないけれども、ヒドロキシアлкylアクリレート類またはメタクリレート類、たとえばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等がある。

【0035】とくに好ましい末端封鎖モノマーはヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0036】ポリオール、ジイソシアナートおよび末端封鎖モノマーのモル比はほぼ1:2:2が好ましい。

【0037】本発明の(A)成分として適当な若干の市販のオリゴマーには、これに限定されないけれども、次のものがある。

【0038】1. ペンシルベニア州、AmblerのHenkel Corporation製Photomer™6008。ポリエーテルポリオール、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、およびヒドロキシエチルアクリレートよりつくった脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。該アクリレートは数平均分子量が約1,500ドルトンである。該品はトリプロピレングリコール

ジアクリレートを希釈剤とするオリゴマー溶液として販売されている。

【0039】2. これもHenkel Corporation製Photomer™6019。ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートの代りにイソホロンジイソシアナートを原料とする以外は前記に全く類似。

【0040】3. これもHenkel Corporation製Photomer™6010。ポリエーテルポリオール、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよびヒドロキシエチルアクリレートからつくった脂肪族ウレタンオリゴマーをトリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレートで希釈したもの。該品の数平均分子量は約1,500ドルトンである。

【0041】4. ペンシルベニア州、ExtonのSartomer Company製Sartomer CN983。飽和炭化水素ポリオールを原料とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで平均アクリレート官能性が2.0である。

【0042】5. これもSartomer Company製Sartomer CN985。これも炭化水素ポリオール基脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで、平均アクリレート官能性が2.3である。

【0043】6. これもSartomer Company製Sartomer CN980および981。いずれもポリエーテルを主鎖とする脂肪族ウレタンアクリレート。

【0044】7. ミズーリ州、VersaillesのEcho Resins and Laboratory製Echo Resins ALU-350シリーズの樹脂、すなわち350、351、352、353および354。すべてポリテトラメチレンポリオール基アクリレート化脂肪族ウレタンオリゴマーで、シリーズ中数字が大きくなるにつれて分子量および粘度が増してモジュラスが低下する。このシリーズの樹脂のいくつかの物理的性質を次表に要約する。

【0045】

【表1】

	ALU-350	ALU-351	ALU-352	ALU-353	ALU-354
密度@ 20℃(g/cm ³)	1.052	1.048		1.027 1.019	1.019
(lbs/gal)	8.76	8.73		8.55 8.49	8.49
屈折率	1.496	1.492		1.478 1.468	1.460
粘度@78° F(cps)	320,000	120,000	ワックス	ワックス	ワックス
@140° F(cps)	7,300	5,400		8,900 21,750	30,000-
					40,000
色ガードナー	<1	<1		<1 <1	<2
官能性	2	2		2 2	2
硬化収縮百分率	3.6	2.8	1.7	1.3 1.1	
数平均分子量	1,390	1,410		2,300 3,550	4,880

【0046】概して、このシリーズの低分子量の各員は、蠟質が少なく作業しやすく、かつ該員を含む組成物は遭遇することがある溶剤に接触しても膨潤しにくいので好ましい。該オリゴマーのメタクリレート相当物も同様に適切である。

【0047】8. フロリダ州 Orlando の Polymer Systems Corporation から入手可能なポリエーテル主鎖を原料とする Purelast (登録商標) 脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。適当な PurelastTM オリゴマーには 566、566A、569、569A、586、586A、590、590A、595、595A、597、597A、598 および 598A がある。このオリゴマーのシリーズはシリーズ中数字が大きくなるにつれて、モジュラスが増大する。該オリゴマーは二官能性（添字なし）または一官能性（添字「A」）である。該オリゴマーは、イソボニルアクリレートをそれぞれ 7% および 10% 含む 597A および 598A 以外はすべて純品で販売されている。このグループの中で、とくに好ましいのは PurelastTM 590、595、597 および 598 であるが、それは高モジュラスの硬化マトリックスをもたらすからである。これらオリゴマーのメタクリレート類似体も同様に適当である。

【0048】9. コネチカット州、Winsted の Bomar Specialties 製 BR-372、BR-543、BR-571、BR-582。すべてポリエーテル主鎖の脂肪族ウレタンアクリレート。

【0049】10. ジョージア州、Smyrna の UC B Chemicals Corporation 製の EbecrylTM 8800、EbecrylTM 270、および EbecrylTM 4826 の各オリゴマー。すべてポリエーテルを原料とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。

【0050】EbecrylTM 8800 オリゴマーのエトキシエチルアクリレートで 10% 希釈され、65℃の粘度が 8,000-18,000 cps で、ガードナーカラーインデックスは最大 2 である。密度は 8.75 ポンド/ガロンで、理論的分子量は 1,700 である。硬化すると、引張強さが 3,150 psi、引張伸びが 83% で、ガラス転移温度は 48℃ である。

【0051】EbecrylTM 270 オリゴマー（以前は EbecrylTM 4826 オリゴマーとして販売されていた）は希釈剤モノマーを含まず、60℃の粘度が 2,500-3,500 cps で、ガードナーカラーインデックスは最大 2 である。密度は 8.91 ポンド/ガロン、理論的官能性は 2、理論的分子量は 1,500 である。硬化すると、引張強さが 1,200 psi、引張伸びが 87% で、ガラス転移温度は -27℃ である。これらオリゴマーのメタクリレート相当物も使用することができる。

【0052】11. ニュージャージー州、Princeton の Morton Thiokol Inc., Morton Chemical Division 製 UvithaneTM ZL-1178 オリゴマー。ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレート。このオリゴマーの粘度は、120° F で 55-75 ポアズ、78° F で 700-800 ポアズ、また硬化すると、引張強さが 325 psi、極限伸びが 45% である。このモノマーのメタクリレート類似体も同様に使用することができる。

【0053】12. シリコン変性ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレートであって、純品で販売されている EbecrylTM 4842、およびシリコン変性ではないが、ポリエーテル基脂肪族ウレタンアクリレートで、反応性溶剤として約 15 重量% の 1,6-ヘキサジオールジアクリレートを含有している EbecrylTM 19-6264。いずれもジョージア州、Smyrna

aのUCB Chemicals Corporation製。

【0054】13. 米国特許第5, 146, 531号に開示され、本出願人に付与されたような炭化水素ポリオール基脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。該特許の内容は、とくに本明細書に参考資料として収録してある。該オリゴマーは、分子量が600ないし4, 000の線状または分枝鎖状炭化水素ポリマー、たとえば完全または部分水素化1, 2-ポリブタジエン；9ないし21のヨウ素価まで水素化した1, 2-ポリブタジエン；および完全または部分水素化ポリイソブチレンを原料とするものである。

【0055】14. ミズーリ州、VersallineのEcho Resins and Laboratory製UV-530。ポリイソシアナートを原料とする脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーで、該オリゴマーの分子量は約2500である。

【0056】15. さらに、さきに例示したような脂肪族ウレタンアクリレートまたはメタクリレートオリゴマーは、クレームした組成物の好ましい性質が不利をもたらさなければ適当と思われる。

【0057】本発明のオリゴマーを含有する硬化マトリックス物質の吸水率は約5重量%未満で、好ましくは約3重量%未満である。さらに、該物質は、室温下で約4時間ガソリン中に浸漬したときの膨潤度が、40%未満の長さ、好ましくは、少なくとも若干の態様において、約10%未満の長さでなければならない。

【0058】B. 反応性モノマー

組成物の第2の必須成分はモノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有し、かつ適用条件に適した粘度があり、硬質硬化（高モジュラス）被膜を生成する反応性モノマーである。該モノマーは液状組成物全体の粘度を、ブルックフィールド粘度計LV型で、スピンドル速度#34により25℃で測定して、25℃において、約1, 000ないし約20, 000cps（センチポアズ）、好ましくは約1, 500ないし約15, 000cps、より好ましくは約2, 000ないし約10, 000cpsの範囲に低下させることができる。もしもモノマーを含む液状マトリックス系が約20, 000cpsよりも高い粘度を生じる場合には、ある加工上の変更、たとえば液状マトリックスを通過させるダイを加熱すれば、使用することができる。

【0059】一官能および二官能性モノマーが、硬化すると、大きな破断点伸び値を示しやすい配合物を生成するので好ましいけれども、モノマーは一官能、二官能または三官能性であることができる。モノマーは直鎖状または分枝鎖状アルキル；環状；または部分芳香族であることができる。モノマーは、また、結局、硬化して、硬質の伸長可能な物質を生成する適当に低粘度の液体をもたらすモノマー混合物を含むこともできる。

【0060】モノマー成分は、成分（A）、（B）、（C）および（D）の総重量を基準とする液状組成物の約5. 0ないし約50. 0重量パーセント、好ましくは約10. 0ないし約45. 0重量パーセント、より好ましくは約15. 0ないし約40. 0重量パーセントを占める。モノマー成分（B）中の多官能性含量は、たわみ性を損わないほど少ないことが重要であり、すべてではないにしても、ほとんどの場合、これにより、（A）、（B）、（C）および（D）の総重量に対して、約10. 0重量パーセントという多官能モノマーの上限が与えられる。しかし、真の上限は、硬化時に、該モノマーを含むマトリックス組成物がもたらしたたわみ性と伸びによって決められる。すべてではないにしても一般に、10. 0重量%を上回る多官能モノマーは使用する場合に、脆性によってたわみ性が損われるかもしれない。あるいはまた、組成物が多官能分を全く含まぬこともある。

【0061】モノマー成分（B）（すなわち、一官能および多官能性）の総量に関して、約5. 0パーセント未満の（B）成分を使用する場合には、液状マトリックス組成物の粘度が高すぎて、コーティングおよびインキを塗布したファイバに染に適用できないかもしれない。

【0062】上記の範囲内で、モノマー成分（B）として適当なものには、複数のアクリレートまたはメタクリレート部分を有するモノマーがある。該モノマーは二官能、三官能、四官能または五官能性であることができるが、硬化コーティングの橋かけ密度を増し、その結果、脆性を生じることなくモジュラスを高めるためには、二官能性が好ましい。（B）として有用な適切な多官能モノマーの例には、これに限定されないけれども、C₆-C₁₂炭化水素ジオールジアクリレート類またはジメタクリレート類、たとえば1, 6-ヘキサジオールジアクリレートおよび1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート；トリプロピレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレートまたはジメタクリレート；ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレートまたはジメタクリレート；ネオペンチルグリコールエトキシレートジアクリレートまたはジメタクリレート；およびこれらの混合物がある。

【0063】（B）モノマーのさらに適当な例には、これに限定されないけれども、フェノキシエチル（メタ）アクリレート；フェノキシエチルエトキシレート（メタ）アクリレート；フェノキシエチルプロポキシレート（メタ）アクリレート；またはモノマー含有組成物の屈折率を調節することが知られているモノマーの一種のような芳香族含有モノマーがある。該モノマーを1種以上を含む混合物も同様に適切である。あとの部類に属するモノマーはすでに参考資料として収録してある本出願人の531号特許に開示され、記述されており、たとえば、（1）芳香族部分；（2）反応性（たとえばアクリ

ルまたはメタクリル)基を付与する部分;および(3)炭化水素部分を含有することができる。

【0064】さらに炭化水素特性およびビニル基を含有する芳香族モノマーの例には、これに限定されないけれども、ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート類、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレート;ポリアルキレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート類、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレートまたはポリプロピレングリコールノニルフェニルエーテルメタクリレート;およびこれらの混合物がある。

【0065】該モノマーは、たとえば、日本国、東京の東亜合成化学工業(株)よりAronix™M111、M113、M114およびM117という商品名で、またペンシルベニア州、AmblerのHenkel CorporationからPhotomer™4003という商品名で入手可能である。

【0066】さらに、他の適当なモノマーには、直鎖状または分枝鎖状で、アルキル部分に8ないし18個の炭素原子を含むことができる炭化水素アルキルアクリレート類またはメタクリレート類、たとえばイソオクチルメタクリレート;オクチルアクリレート;オクチルメタクリレート;デシルアクリレート;デシルメタクリレート;イソデシルアクリレート;イソデシルメタクリレート;ラウリルアクリレート;ラウリルメタクリレート;トリデシルアクリレート;トリデシルメタクリレート;パルミチンアクリレート;パルミチンメタクリレート;ステアリルアクリレート;ステアリルメタクリレート;セチルアクリレート;セチルメタクリレート;およびこれらの混合物のようなアクリレート類およびメタクリレート類がある。これらの中、セチル、ラウリルおよびステアリルアクリレートまたはメタクリレートがもっとも望ましい。前記の短鎖長の一官能性モノマーの多くは適当ではあるけれども、決して最適とはいえない伸びを示す傾向があり、また該モノマーを含む硬化組成物は他の組成物ほどきれいには剥離できないので好ましくない。

【0067】また、イソボニル(メタ)アクリレート;ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート;ジシクロペンテニルエトキシレート(メタ)アクリレート;テトラヒドロフルフリルアクリレート;テトラヒドロフルフリルメタクリレート;およびこれらの混合物のような環状モノマーも適当である。該環状モノマーは大きな破断点伸び値を示し;硬質に硬化することができ;かつエージングすると良好な性能を示すが、インキを塗布した基質にあまりにもよく付着して最適の剥離が得られないので、補正が必要な組成物のバランスの調節を行うと思われる組成物を生成する傾向がある。

【0068】不適当なモノマーにはn-ビニルピロリド

ンやn-ビニルホルムアミドのような親水性モノマーがある。以前には、光ファイバのコーティング用として広く用いられていたN-ビニルピロリドンは、親水性であって、長期間水に浸漬すると、耐水性が極めて劣るので好ましくない。その上、最近、発がん性のあることが判明した。したがって、組成物はこのモノマーを実質的に含有してはならない。

【0069】好ましいモノマーには、フェノキシエチル(メタ)アクリレートの単独もしくは1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート(HDODA)との混合物、または、本明細書に開示した屈折率修正タイプのモノマーの単独もしくはステアリルアクリレートのような直鎖状炭化水素アルキル(メタ)アクリレートとの混合物がある。さらに好ましいものはフェノキシエチルアクリレートと1,6-ヘキサンジオールジアクリレートとの約5:1の比率の混合物である。

【0070】C. 剥離剤

さらに、本発明の組成物に必須のものは、硬化すると、インキを塗布した基質からの硬化組成物の剥離性に効果を示す1種以上の成分である。ある種の従来技術の適用とは異なり、剥離剤は、マトリックスの他の成分と密に混和して、「一液型」の均一系をもたらす。

【0071】剥離剤の重要な特徴は、全マトリックス組成物が、微粒状物質を実質的に含有してはならないので、剥離剤が微粒状ではないということである。「微粒状物質を実質的に含まない」とは、レーザー粒子カウント(laser particle count)で測定して、液体試料1グラム当たり、5-25ミクロンのサイズの粒子を10個以下、25-50ミクロンサイズの粒子を2個以下、および50ミクロン以上の粒子を1個以下、検知可能であることを意味する。

【0072】剥離剤(C)は、非反応性または反応性成分もしくは該両者の混合物を含むことができる。

【0073】適当な反応性剥離剤成分には、これに限定されないけれども、すべてバージニア州、HopewellのGoldschmidt Chemical Corporation, Tego Chemie Service USA製のTegmer™2100、2200、2500および2600のようなアクリレート化シリコン類;コネチカット州、WallingfordのBYK-Chemie USA製BYK™371アクリル官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサン;ジョージア州、SmyrnaのUCB Chemicals Corporation製のEbecryl™350アクリレート化シリコン;およびこれらの混合物がある。上記のメタクリレート化相等物も同様に適当である。この部類には、また、ビニル官能性およびメルカプト官能性シリコン類のみならず、アクリレート官能性、メタクリレート官能性、ビニル官能性およびメルカプト官能性フルオロカーボン類を含む他の適当な反応性

27

種もある。該反応性剥離剤成分は、硬化中に、マトリックス組成物中の他の反応性成分と結合する。

【0074】反応性剥離剤成分を用いる場合には、

(A) ないし (D) 成分の総重量に対して、約0.1ないし約15.0重量パーセント、好ましくは約0.25ないし約10.0重量パーセントを使用する。

【0075】適当な非反応性剥離剤成分には、これに限定されないけれども、すべてコネチカット州、DanburyのOSi Specialties, Incorporated製の、界面活性剤Silwet™ L-7602およびL-7604アルキルペンダントシリコンコポリマーならびにCoatosil™ 3500、3501および3573シリコンコポリマー；ミシガン州、MidlandのDow Corning Corporation製DC-57シリコンコポリマー；ならびにこれらの混合物のようなシリコンコポリマーがある。また、これに限定されないけれども、パラフィンもしくはマイクロクリスタリンワックスまたは他の非微粒状物質、または非反応性フルオロカーボン類を含む炭化水素剥離剤も適当である。

【0076】非反応性剥離剤成分を用いる場合には、組成物中比較的少量、すなわち、(A) ないし (B) 成分の総重量に対して、約0.05ないし約2.0重量パーセント、好ましくは約0.1ないし約1.0重量パーセントの量を使用する。

【0077】総体的に、約0.05パーセント未満の剥離剤 (C) を使用する場合には、付着があまり強すぎて、好ましくない剥離や好ましくないピール性が生じることがある。しかし、反応性剥離剤を用いる場合には、約15.0パーセントを上回る (C) 成分を使用すると、液体中に不相溶性、したがって、結果的に硬化マトリックス組成物中に欠陥の生じることがある。

【0078】非反応性剥離剤を用いる場合には、硬化組成物中の揮発分、抽出物や浸出物の量をできるだけ少なく抑えるために、剥離剤が少量、すなわち好ましくは組成物の2.0パーセント未満で有効であるのが極めて望ましい。

【0079】シリコン剥離剤は、容易なスプール巻きやケーブル化の助けになる摩擦係数を改善するので好ましい。

【0080】好ましい剥離剤は、約1:4の比のアルキルペンダントシリコンコポリマーのような非反応性剥離剤とアクリレート官能性ポリエステル変性ジメチルシロキサンのような反応性剥離剤との混合物、または (反応性) アクリレート化シリコン単独である。

【0081】D. 光開始剤

マトリックス組成物の第4成分は光開始剤である。この成分の必要性はマトリックス組成物の意図する硬化方式による。すなわち、紫外線硬化させようとするのであれば光開始剤が必要であり；電子ビームで硬化させようと

28

するのであれば、該物質は光開始剤を実質的に含まなくてよい。

【0082】紫外線硬化の態様において、光開始剤は、少量ではあるが放射線硬化を促進させるのに有効な量を用いる場合に、マトリックス組成物の早期ゲル化を生じることなく適度の硬化速度をもたらさなければならない。さらに、光開始剤は硬化マトリックス物質の光学的透明性を損なってはならない。さらにまた、光開始剤自体、熱に安定で、非黄変性があり、かつ効果的でなければならない。

【0083】適当な光開始剤には、これに限定されないけれども、次のものがある：ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパノン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノン-1-オン；4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン；ジエトキシアセトフェノン；2,2-ジ-第二級ブトキシアセトフェノン；ジエトキシアセトフェニルアセトフェノン；ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4,6-トリメチルベンチルホスフィンオキシド；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド；およびこれらの混合物。

【0084】光開始剤は、組成物の重量を基準にし、

(A) ないし (D) 成分の総重量に対して、組成物の約0ないし約10.0重量パーセントを占める (0パーセントは非紫外線硬化の態様を表わす)。紫外線硬化可能な態様では、光開始剤は、(A) ないし (D) を基準にして、組成物の約0.5ないし約10.0重量パーセントを占める。光開始剤の量は、使用時に、(A) ないし (D) 成分の総重量に対して約1.0ないし約6.0パーセントであるのが好ましい。とくに好ましい光開始剤は、ニューヨーク州、ArdsleyのCiba-Geigy Corp. からIrgacure 184として供給されるようなヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

【0085】光開始剤は、指定量を用いるとき、硬化速度が、線量対モジュラス曲線で測定して、1.0 J/cm² 未満、好ましくは0.5 J/cm² 未満になるように選ぶ必要がある。

【0086】任意成分

マトリックス物質は、また後述の1種以上の任意成分を含むことができる。

【0087】成分中の任意の1種類には種々の安定剤または酸化防止剤 (E) がある。未硬化コーティングの貯蔵寿命 (貯蔵安定性) を向上させるだけでなく、また硬

化コーティングの熱および酸化安定性を高めるために、組成物中に1種以上の安定剤または酸化防止剤を包含させることができる。適当な安定剤の例には、ジエチルエタノールアミンおよびトリヘキシルアミンのような第三級アミン類；ヒンダードアミン類；有機ホスフィット類；ヒンダードフェノール類；これらの混合物等がある。使用可能な酸化防止剤の若干の特定の例には、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ第三級ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートのようなプロピオネート類ならびにチオジエチレンビス(3, 5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメートおよびテトラキス[メチレン(3, 5-ジ第三級ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタンのようなヒドロシナメート類がある。

【0088】安定剤または酸化防止剤を用いるときには、該物質は、(A)ないし(D)成分の総重量に対して約0.1ないし約2.0重量パーセントの量を含むことができる。該物質は、(A)ないし(D)成分の総重量に対して、約0.5ないし約1.5重量パーセントの範囲を含むのが好ましい。安定剤または酸化防止剤の望ましい性質には非移行性(恐らく極性が小さいために助長される)がある。好ましい酸化防止剤は、ニューヨーク州、ArdsleyのCiba-Geigy Corporation製のIrganox 1035のようなチオジエチレンビス(3, 5-ジ第三級ブチル-4'-ヒドロキシ)ヒドロシナメートである。

【0089】本発明の組成物の性質

本明細書で規定する未硬化組成物は、ブルックフィールド粘度計LVT型を用いbrpm、#34スピンドルで25℃において測定した粘度が25℃で約1,000ないし約20,000センチポアズ、好ましくは約1,500ないし約15,000センチポアズ、より好ましくは約2,000ないし約10,000センチポアズでなければならない。

【0090】本発明にしたがって調製して硬化させるマトリックス物質は、引張モジュラスが25℃で約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)；好ましくは約25,000ないし約175,000psi(約170ないし約1,200MPa)；より好ましくは約40,000ないし約15,000psi(約275ないし約1,000MPa)(ASTM D-882による)；ガラス転移温度が約110℃未満(ピーク)；破断点伸びが少なくとも20%、好ましくは少なくとも40%(ASTM D-882による)；引張(破壊)強さが少なくとも約1,000psi、好ましくは少なくとも約2,000psi(ASTM D-882による)；インキからの良好な剥離(すなわち、後記の180°ピール試験を行うのに概して約1-2グラムくらいの力を要す)；表面低粘着；迅速硬化；ならびに長期にわたりすぐれた熱酸化および加

水分解安定性でなければならない。

【0091】高モジュラスと高破断点伸びとの前記の組合せは、ファイバから剥ぎ取ったときに破碎しないコーティングをもたらす、好ましい態様では完全な単一構造物として、まずコーティングを破碎せずに、容易かつ完全に除去することができる「完全剥離」マトリックス物質を生成する要因と考えられる。

【0092】光ファイバ接着リボンアレー

本発明は、さらに、光ファイバ接着リボンアレーに関する。光ファイバアレーは一般に、所望の形状、たとえば平行で平面的または他の所定の配列に埋封されて固定されたインキおよびコーティングを塗布した複数の光ファイバ、およびファイバが埋封される一液型、液状の放射線硬化可能なマトリックス組成物を硬化させた組成物を含む。インキおよびコーティングを塗布した光ファイバは互いに所望の關係に配設されて単一構造物となり、該構造物は、所望の關係にファイバを並べ、ファイバに液状マトリックス組成物を適用して、組成物中にファイバを埋封し、次に、硬化放射線に曝露して液状組成物を硬化させることによって生成する。マトリックス組成物は、硬化すると、使用中はファイバに付着しているが、被覆した光ファイバ上のインキ層の健全性を実質的に損わず、またインキ層を溶剤でまず溶解または軟化させる必要なしに、好ましくは完全な状態で、インキ層から容易に剥離することができる。

【0093】リボンアレーの一部である光ファイバは、マトリックス組成物中に結合される前に一回か二回コーティングを塗布され、かつその表面にインキ層を含有して、リボン中の他のファイバからそれぞれ識別可能なようにされている業界では公知のものである。

【0094】被覆される光ファイバは、たとえば、ガラスコアおよびガラスクラッド層を含むことができる。コアは、たとえば、ゲルマニウムまたはリンの酸化物をドーピングしたシリカを含むことができ、クラッド層はフルオロシリケートのような純粋またはドーピングしたシリケートを含むことができる。もしくは、ファイバはポリマークラッドシリカガラスコアを含むことができる。該ポリマークラッドの例にはポリジメチルシロキサンのようなオルガノシロキサン類またはフッ素化アクリルポリマーがある。

【0095】ファイバコーティングは業界では公知のタイプのコーティングであり、放射線、たとえば紫外線で硬化させるのが好ましい。コーティング組成物は一層または二層を含むことができ、ウレタンジアクリレート類のような硬化したアクリレートまたはメタクリレート成分を含むことが多い。適当な二次コーティングは、たとえば、ポリエステルウレタンアクリレートオリゴマー；イソボルニルアクリレート；光開始剤；および安定剤を含むことができる。

【0096】前述のように、光ファイバリボンを無理な

くらくに接続するためには、色でコード化することによって個々のファイバを識別することが望ましい。最外のファイバコーティング層に着色剤を添加することはできるけれども、適用するに用いる装置にコーティングの色がつくので、使用する各色のインキを供給するには、多数組の線引きおよびコーティング装置が必要となるので、これは実際的ではない。

【0097】したがって、業界で公知の手段によって、個々のファイバを識別するのに、光ファイバコーティングの上に異なる色のインキ含有層を塗布するのがより有効である。適用されるこのインキ組成物は、現実には様々であることができるが、一般にはビニル系であって、放射線硬化系または溶剤系を含むことができ、かつ、たとえば1種以上の有機または無機顔料；ビニルコポリマー；合成シリカ；および、場合により、有機溶剤を含むことができる。インキ組成物の厳密な性質はマトリックス中の付着性に影響を及ぼす成分の量および性質に影響がある。

【0098】ファイバを結合する硬化マトリックス組成物は、本発明を構成するような組成物、すなわち、

(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および約0ないし約10重量パーセントの光開始剤の硬化生成物を含む組成物で、前記重量パーセントはすべて(A)、(B)、

(C) および(D)の総重量に対するものであり、さらに、該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが、25℃において、約10,000ないし約20,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破碎もせず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつ、さらに該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない。

【0099】リボン構造物の一種、および該リボンからつくった光ファイバアレーが、参考資料として本明細書に収録してあるJacksonらの米国特許第4,900,126号に記載されている。

【0100】光ファイバ接着リボン集成体の調製法

本発明は、別の態様において、光ファイバ接着リボン集成体の調製法を含む。大まかにいえば、該方法は、コーティングおよびインキを塗布したファイバを互いに所望の(すなわち、概して平らで、概して平行の)配列に機械的に並べ；ファイバの周りに液状マトリックス組成物

を適用し；次いで液状マトリックス組成物を硬化させて、ファイバを所望の配置に固定することを含む。

【0101】ファイバに液状マトリックス組成物を適用する適当な、しかし非限定的な方法は次の通りである。前記のように、または業界で公知の任意の方法でコーティングを塗布し、次にインキを塗布した光ファイバを使用することができる。光ファイバは、所望の形状(たとえば、お互いに概ね平行で、概して平らな配列)に機械的に並べることができる。液状マトリックス組成物は、通常的手段により、すなわち、ファイバを該物質のバット中に浸漬するか、またはマトリックス物質をファイバの上に注ぐかもしくは押出すか、またはマトリックス物質を加圧ダイに通すことによって、ファイバの周囲に適用することができる。いったん、液状マトリックス組成物を、ファイバの周りに実質的に均一に適用すると、好ましくは紫外線照射によるか、または電子ビームによって該組成物を放射線硬化させることができる。場合により、得られた複合体を裏返して、それにさらにマトリックス組成物を適用し、そのマトリックスを再び前記のように硬化させることができる。得られたリボンは所望の配列(すなわち、概ね平行で、概して平ら)に接着して固定したファイバを含む。

【0102】光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから接着リボンマトリックス組成物を除去する方法

本発明は、別の態様において、光ファイバアレー中に存在するコーティングおよびインキを塗布した光ファイバから接着リボンマトリックス組成物を除去する方法を含み、該マトリックス組成物は、組成物自体または下層のコーティングおよびインキを塗布したファイバの健全性を損わずに除去され、該マトリックス組成物は(A) 約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；(B) 約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；(C) 約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および(D) 約0ないし約10重量パーセントの光開始剤の硬化反応生成物を含み、該重量パーセントはすべて(A)、(B)、(C) および(D)の総重量に対するものであり、さらに該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi(約70ないし約1,400MPa)であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破碎もされず、またインキおよびコーティングを塗布したファイバから実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該ファイバ上のインキから剥離可能であり；かつ、さらに、該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まないようなもので

ある。

【0103】本組成物は、従来技術のマトリックス組成物とは異なり、化学溶剤または機械装置の必要もなく；好ましくない物質や微粒子を用いることもなく；さらに、組成物自体とコーティングおよびインキを塗布した光ファイバとの間のインキ界面を損わずに、好ましくは完全な状態で、容易かつきれいに除去することができる。

【0104】基質のコーティング

コーティングおよびインキを塗布した光ファイバのマトリックス物質として用いるためにコーティング組成物をさきに例示したけれども、該組成物は、基質（たとえば、たわみやすい基質）を被覆または結合することを望む態様、さらにコーティングを、基質、とくにインキ被覆基質から容易に剥離することができる態様においても有用なことを理解しなければならない。該基質の例には、これに限定されないけれども、インキを塗布したガラス、金属またはプラスチックがある。たとえば、本発明の組成物は、エレクトロニクスや他の業界で使用できるような、供給業者を識別するため、または印刷面を一時的に保護したいと思う態様において、ロゴを印刷したガラスやプラスチック基質の剥離コーティングとして用いることができる。たとえば、輸送中にロゴをそのような剥離コーティングで保護することができ、該コーティングは取引先が除去することができる。したがって、本発明は、さらに大まかにいえば、基質を被覆する放射線硬化可能なコーティング組成物であって、該コーティング組成物は、（A）約20.0ないし約90.0重量パーセントの完全脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；（B）約5.0ないし約50.0重量パーセントの、モノマー1分子当たり1個以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を有する反応性モノマー；（C）約0.05ないし約15.0重量パーセントの剥離剤；および（D）約0ないし約10重量パーセントの光開始剤を含み、該重量パーセントはすべて（A）、（B）、（C）および（D）の総重量に対するものであり、さら

に該組成物はn-ビニルピロリドンを実質的に含まず；さらに該組成物は、硬化すると、引張モジュラスが25℃において約10,000ないし約200,000psi（約70ないし約1,400MPa）であり；さらに該組成物は、硬化すると、破断点伸びが少なくとも20%であり；さらに該組成物は、硬化すると、破砕もせず、また基質から、実質的にインキを剥ぎ取ることもなく、該基質上のインキから剥離可能であり；かつ、さらに、該組成物は、硬化時に、微粒状物質を実質的に含まない。

【0105】

【実施例】以下の実施例は本発明をさらに具体的に説明するのに役立つ。該実施例および本出願書中他のところにおける部および百分率はすべて、乾燥固形分を基準とする重量単位のものであって、温度のすべて、とくに指定のない限り摂氏度単位のものである。すべての実施例において、硬化速度は、A309型光バグ付国際光線IL745-A放射計（International Light IL745-A radiometer with model A309 light bng）を用いて測定した。実施例および本出願書の他のところにある「モジュラス」および「インストロンモジュラス」という用語は引張モジュラスを指す。また、とくに指定のない限り、粘度はブルックフィールド粘度計LVT型でbrpm、#34スピンドルを用い、25℃において測定する。

【0106】重量パーセントが（A）ないし（D）成分の総重量に関連する本出願書の他の部分とは異なり、実施例中の重量部は、必須および任意の両成分をすべて含む実施例中に記載する総組成物に関連するものである。実施例中の任意成分は星印（☆）で区別する。例示したコーティングが、光ガラスファイバリボンアレーの商業的に受け入れられる接着マトリックスに対する厳しい要件を満たそうとするならば、任意成分を使用する必要があるかもしれない。

【0107】実施例1

硬化して完全剥離接着リボンマトリックスとなるマトリックス組成物

成分

重量パーセント

Photomer™ 6008。ペンシルベニア州、AmblerのHenkel Corp. 製。脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。ポリエーテルポリオール；ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよびヒドロキシエチルアクリレートの反応生成物をトリプロピレングリコールジアクリレートで希釈したもの（A）

63.81

Ageflex™ PEAフェノキシエチルアクリレートモノマー。ニュージャージー州、Old BridgeのCPS Chemical Company, Inc. 製（B）25.00
1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDODA）モノマー。ジョージア州、SmyrnaのUCB

35	Chemicals Corporation製。(B)	36
	Silwet TM 界面活性剤L-7602 アルキルペンダント	5.00
	(加水分解不能な)シリコンコポリマー。分子量3,000。	
	コネチカット州、DamburyのUnion Carbide	
	Corp. 製。(C)	0.25
	Byk TM -371 アクリル官能性ポリエステル変性ジメチル	
	シロキサンのキシレン溶液。コネチカット州、Walling	
	fordのBYK-Chemie USA製。(C)	0.94
	Irgacure-184ヒドロキシシクロヘキシルフェニル	
	ケトン光開始剤。ニューヨーク州、ArdsleyのCiba-	
	Geigy製。(D)	4.00
	Irganox-1035 チオジエチレンビス(3,5-ジ	
	第三級ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート酸化防止剤、	
	安定剤。Ciba-Geigy製☆	1.00

若干濁った生成(未硬化)配合物は粘度が6220cps(ブルックフィールド粘度計LVT型で、brpm、#34スピンドルを用い25℃で測定)、密度が9.28lb/gal(1.11g/cm³)であった。その屈折率は25℃で1.4977であった。

【0108】未硬化配合物の経時的粘度変化の関数としての貯蔵寿命を、蓋付き4オンスのガラスジャーの中に50グラムの液体試料を秤取し、200°F(93℃)のオープン内で16時間加熱することにより測定した。粘度変化は7.9%と得られた。

【0109】未硬化マトリックス組成物を基質に適用した。基質は平らなガラスシートを含み、その表面に厚さが約6-7ミルの放射線硬化型コーティングを有し、その上に厚さ約1ミルのインキ層がオーバープリントされていた。とくに、放射線硬化型コーティングはBorden, Inc. から9MKU70456という名称で液状で市販され、ウレタンアクリレート为原料とする二次コーティングであった。液状二次コーティングの放射線硬化後に、この被膜の上にインキコーティングを適用した。白色のこのインキは紫外線硬化型アクリレート基ファイバオプティックインキを含んでいた。該インキはコーティングおよびインキを塗布した基質に白色を付与した。

【0110】コーティングおよびインキを塗布した基質に、前記のマトリックス組成物を、Bird アプリケータを用い、約2.5ないし3ミルのコーティングとして適用した。該組成物を、1インチ当り200ワットの中圧水銀灯を用いて空気中で0.7J/cm²で紫外線硬化させた。硬化二次コーティング/硬化インキ/硬化マトリックスを含むサンドイッチをガラスから剥ぎ取った。このサンドイッチを「ドローダウン」という。

【0111】硬化マトリックス組成物の付着性は次のように行うピール試験によって測定した。ドローダウン試料を長さ方向に2つの1インチのストリップに切断した。その端部に、片刃のかみそりの刃を用いて、ドロー

スを剥離しはじめた。剥離したドローダウンを、手で、丁度、硬化マトリックスのタブができるほど引き剥がしてインストロンの上部のジョーに装着した。残りの部分(すなわち、インキ/二次コーティングの部分)をインストロンの下部のジョーに装着した。試料を引張って、180°ピールの測定を行い、2つの試料の平均ピール力をグラム単位で記録した。1.90グラムの力という付着値が測定された。マトリックスは、それ自体またはインキの健全性を失うことなく単一のきれいなピースとして除去された。すなわち「完全剥離」物質であった。

【0112】25℃における66,000psi(455MPa)という引張モジュラス、約3730psi(25.7MPa)という引張強さ、45.1%という破断点伸び(ASTM D-882による)、および26.6ダイン/cmという表面張力が測定された。

【0113】硬化マトリックスのガラス転移温度を、ASTM D-4065によって求めると、約48℃(ピーク)であった。該マトリックスは、レーザー粒子カウンタにより測定すると、1グラム当り、平均して、5-25ミクロンサイズの粒子を16.4個、25-50ミクロンサイズの粒子を0.86個および50ミクロンサイズ以上の粒子を0.71個含んでいた。(試験に採用した方法および装置が若干不適当なために、5-25ミクロンサイズの粒子の実際の数値は報告された値の16.4よりは少ないと思われる。試料中の実際の数値は5-25ミクロンサイズの粒子が10個未満と考えられる。)前記のように硬化させた10mgのコーティング試料について、純粋な酸素雰囲気中での示差走査熱量測定(DSC)により、酸化誘導温度(oxidative induction temperature)を測定した。試験は100℃から始め、発熱の開始によって実証される酸化が始まるまで、毎分10℃ずつ温度を上昇させた。この点すなわち酸化誘導温度は約220℃と求められた。

【0114】実施例2

すぐれた可剥性、高モジュラスを有し、かつ最適の粘度よりも低い粘度を有すると期待されるマトリックス組成物

成 分	重量パーセント
Photomer™6019オリゴマー。Henkel Corporation製。イソホロンジイソシアナートを原料とするが、他の点では実施例1で用いたPhotomer™6008に類似。(A)	63.81
Agellex™PEAフェノキシエチルアクリレートモノマー。CPS Chemical製。(B)	25.00
1,6-ヘキサンジオールジアクリレートモノマー。UCB Chemicals Corporation製。(B)	5.00
Silwet™L-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie製。(C)	0.94
Irgacure-184 光開始剤。Ciba-Geigy製。(D)	4.00
Irganox-1035 酸化防止剤。Ciba-Geigy製。☆	1.00

透明なこの液状組成物は粘度が2150cpsであった。

【0115】硬化組成物は、ASTM D-882により引張モジュラスが約85,000psi(約586MPa)で、伸び百分率が約52.1%であった。

【0116】実施例3
さらにすぐれた可剥性を有すると期待される高粘度組成物

最初の三成分を異なる量、すなわち、67.81%のP*

成 分	重量パーセント
Photomer™6019。Henkel Corp.製。(A)	68.81
Agellex™PEA フェノキシエチルアクリレート。CPS Chemical製。(B)	25.00
Silwet™L-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie製。(C)	0.94
Irgacure-184 光開始剤。Ciba-Geigy製。(D)	4.00
Irganox-1035 酸化防止剤。Ciba-Geigy製。☆	1.00

実施例2のコーティングから1,6-ヘキサンジオールジアクリレートを省いて、この組成物をつくった。

【0118】この組成物を前記実施例1のように調製して、試験を行った。該組成物は、粘度が6070cps、硬化後には、25℃における引張モジュラスが約103,000psi(710MPa)、伸び百分率が49.2%、破壊強さが約3800psi(25MPa)であった。

【0119】レーザ粒子カウントから、平均して、5ないし25ミクロンサイズの粒子が5.5個；25ないし

成 分

*hotomer™6019、22.00%のフェノキシエチルアクリレート、および4.00%の1,6-ヘキサンジオールジアクリレートをを用いる以外は実施例2と同一の組成物を調製した。該組成物は、粘度が3940cpsで、本発明の規定範囲の引張モジュラス、伸び百分率および可剥性を有すると期待される。

【0117】実施例4
透明硬化マトリックス組成物

別の放射線硬化可能な組成物を次のように配合した。

50ミクロンサイズの粒子が0.48個；50ミクロンサイズ以上の粒子が0.95個であることが判明した。

【0120】実施例1で行ったようなピール試験では2.2gという値が得られた。このマトリックスは実施例1の組成物と全く同じようには剥離しなかったけれども、なお十分に本発明の規定範囲内にあった。

【0121】実施例5
適当な可剥性を有する他の組成物

高モジュラスおよび高Tgが得られるオリゴマー混合物を用いる効果を立証するために次の配合物を調製した。

重量パーセント

39

40

Photomer™ 6008。Henkel Corp. 製。(A)	43.87
Sartomer CN 983™。ペンシルベニア州、ExtolのSartomer Company製。飽和炭化水素ポリオールを原料とし、平均アクリレート官能性が2.0の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。(A)	21.94
Agflex™ PEA フェノキシエチルアクリレートモノマー。CPS Chemical製。(B)	25.00
1,6-ヘキサジオールジアクリレートモノマー。UCB Chemicals Corporation製。(B)	3.00
Silwet™ L-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie製。(C)	0.94
Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D)	4.00
Irganox-1035 酸化防止剤。Ciba-Geigy製。☆	1.00

上記のように配合した未硬化コーティングは粘度が5780cpsであった。20 *および少量の1,6-ヘキサジオールジアクリレート

【0122】約136,000psi(938MPa)の引張モジュラスのみならず32.3%の伸びおよび約4,570psi(31.5MPa)の引張強さが測定された。ピール性は本発明の規定範囲内に十分に入った。

【0123】レーザー粒子カウントの結果、平均して、5ないし25ミクロンサイズの粒子が58.5個、25ないし50ミクロンサイズの粒子が0.33個；および50ミクロンを上回る粒子はゼロであることが判明した。小さい粒子が多いのは微粒状物質の本質的なレベルというよりはたぶん不純物のせいであろう。

【0124】実施例6

良好な剥離性を有する低モジュラスマトリックス

(B)成分として多量のフェノキシエチルアクリレート*

(すなわち、27.50%のフェノキシエチルアクリレートおよび2.50%の1,6-ヘキサジオールジアクリレート)を有する以外は、実施例1に述べた組成物と同一の液状組成物を調製した。硬化時には、58,700psi(約400MPa)の引張モジュラス；53.8%の伸び百分率；および約3950psi(27.2MPa)の引張強さが認められた。レーザー粒子カウントの結果、平均して、5ないし25ミクロンサイズの粒子が4.0個；25ないし50ミクロンサイズの粒子が0.095個；および50ミクロンサイズを上回る粒子が0.29個であることが判明した。

【0125】実施例7

低モジュラス組成物

下記の配合物を調製した。

成分	重量パーセント
Photomer™ 6008。Henkel Corp. 製。(A)	60.00
Agflex™ PEA フェノキシエチルアクリレートモノマー。CPS Chemical製。(B)	33.81
Silwet™ ML-7602 界面活性剤。Union Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie USA製。(C)	0.94
Irgacure-184。光開始剤。Ciba-Geigy製。(D)	4.00
Irganox-1035 酸化防止剤。Ciba-Geigy製。☆	1.00

未硬化コーティングは粘度が4,150cpsであった。50

41

42

【0126】コーティングのモジュラスは10,400 psi (71.7 MPa) にすぎなかった。コーティングの伸びは69.2%で、引張強さは2800 psi (19.4 MPa) であった。

*

成 分

Photomer™ 6010。Henkel Corporation製。ポリエーテルポリオール、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートおよびヒドロキシエチルアクリレートから調製した脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーをトリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレートで希釈したもの。(A)
Sartomer™ CN983。ペンシルベニア州、ExtolのSartomer Company製。飽和炭化水素ポリオールを原料とする脂肪族ウレタンアクリレート。(A)
Ageflex™ PEA フェノキシエチルアクリレート。CPS Chemicals製。(B)
Tegmer-2100 アクリレート化シリコン。バージニア州、HopewellのGoldschmidt Chemical Corporation製。(C)
Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D)
Irganox-1035。Ciba-Geigy製☆

重量パーセント

29.50

40.00

25.00

0.50

4.00

1.00

未硬化コーティングは粘度が5,210センチポアズであった。

【0128】前記実施例に記載したように硬化させると、引張モジュラスは90,000 psi (約620 MPa)；破壊強さは3656 psi (約25 MPa)；および4回の連続引張りによる伸び百分率は39.3%、25.4%、42.2%および29.3%であつ

※

成 分

Purelast™ 595。フロリダ州、OrlandoのPolymer Systems Corp. 製。ポリエーテル主鎖を原料とする二官能性脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー。(A)
Ageflex™ PEA フェノキシエチルアクリレート。CPS Chemicals製。(B)
Tegmer-2100 アクリレート化シリコン。Goldschmidt Chemical Corporation製。(C)
Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D)
Irganox-1035。Ciba-Geigy製☆

重量パーセント

64.50

30.00

0.50

4.00

1.00

この液状組成物は粘度が21,200 cpsであった。データは得られなかったけれども、該組成物は極めて硬質に硬化して、良好な剥離を示すと期待される。

【0130】実施例10成 分

Photomer™ 6008。Henkel Corporation製。(A)
Aronix M114 ポリエチレングリコールノニル

重量パーセント

63.81

*【0127】実施例8
別の高モジュラス、高T_gマトリックス
次の配合物を調製した。

※た。コーティングは実施例1のコーティングよりは若干除去しにくかったけれども、硬化させた基質から極めて良好に剥離した。

【0129】実施例9

極めて硬質に硬化して非常によく剥離すると期待されるマトリックス組成物
下記成分を混合した。

極めて申し分なく剥離すると期待される別のマトリックス組成物
次の諸成分を混合した。

43	44
フェニルエーテルアクリレート。日本国東京の東亜合成化学工業(株)製。(B)	20.00
ステアリルアクリレート。Henkel Corporation製。(B)	5.00
1,6-ヘキサジオールジアクリレート。UCB Chemical Corporation製。(B)	5.00
Silwet™界面活性剤L-7602 Union Carbide製。(C)	0.25
Byk™-371 シロキサン。Byk-Chemie製。(C)	0.94
Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D)	4.00
Irganox 1035。Ciba-Geigy製☆	1.00

この組成物は粘度が25℃で13,300cpsであつた。該組成物は硬質に硬化して、すぐれた可剥性を示す

と期待される。

*【0131】実施例11

よく剥離すると期待される他のマトリックス組成物

* 次の配合物を調製した。

成 分	重量パーセント
Photomer™6008オリゴマー。Henkel Corporation製。(A)	64.50
Agellex™PEA フェノキシエチルアクリレート。CPS Chemical製。(B)	25.00
1,6-ヘキサジオールジアクリレート。UCB Chemical Corporation製。(B)	5.00
Tegmer 2100 アクリレート化シリコン。Goldschmidt製。(C)	0.50
Irgacure-184。Ciba-Geigy製。(D)	40.00
Irganox 1035。Ciba-Geigy製☆	1.00

この組成物(液体)は粘度が25℃で7160cpsであつた。

【0132】前記のように硬化させると、組成物は、モジュラスが25℃で112,600psi(777MPa)；引張強さが4120psi(28MPa)；伸びが38.1%；および酸化誘導温度が232℃であつた。

【0133】結 論

このように、多くの望ましい性質を有する放射線硬化可能な液状マトリックス組成物を硬化させた組成物を含有する光ファイバアレーが開発された。該マトリックスは、すぐれた熱、加水分解および酸化安定性；少量の揮発分、抽出物、浸出物および微粒子を有して、有害成分を有しないのみならず、使用中は、下層のコーティングおよびインキを塗布した光ファイバを所望の形状に確実

に保持しうるが、ファイバを連結したいと思うときには、ファイバからきれいに除去可能である。とくに、該組成物は、好ましい態様では、硬化マトリックス組成物を含有するアレーを少し曲げることによって、破碎もせずまた以前接触していたインキを剥ぎ取ることもなく、硬化すると、組成物をきれいに2つに折り、90°ほどの角度になだらかにかつ一様に持ち上げて、単一の完全ストリップとして剥離できるほど剥離可能であり、硬質でもあり、かつ引き伸ばしができる。

【0134】本発明を、発明の好ましい態様の詳細に関連して、本特許出願書に開示したけれども、当業者にとっては、本発明の精神および添付クレームの範囲内で修正を思い浮かべることは容易と考えられるので、この開示は限定的な意味というよりは例示的な意味を意図するものであることを理解されたい。

フロントページの続き

(71)出願人 596174400

180 East Broad Street,
Columbus, Ohio 43215,
United States of America